

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-319601

(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/11

G03F 7/033

G03F 7/38

G08F112/14

C08L 25/18

(21)Application number : 09-131947

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 22.05.1997

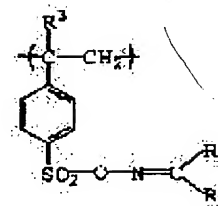
(72)Inventor : KADOOKA MASAHIRO
SHIRAI MASAMITSU
KAWAGUCHI KAZUO
SHIMA MOTOYUKI
SUGIMOTO TAKESHI
IWANAGA SHINICHIRO

(54) COMPOSITION FOR FORMING ANTIREFLECTION FILM AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure a high antireflection effect and to form a resist pattern excellent in resolution, precision, etc., without causing intermixing by incorporating a specified polymer and a solvent for the polymer.

SOLUTION: This compsn. contains a polymer contg. repeating units represented by the formula and a solvent for the polymer. In the formula, R1 and R2 which are the same or different, are H atom or a monovalent org. group, preferably alkyl, cycloalkyl, aryl or acyl, R1 and R2 may on to each other to form an alicyclic group in combination with C to which they bond and R3 is H atom or methine. This compsn. has a high antireflection effect and can form a resist pattern excellent in resolution, precision, etc., without causing intermixing.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-319601

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11 5 0 3
7/033		7/033
7/38	5 0 1	7/38 5 0 1
// C 0 8 F 112/14		C 0 8 F 112/14
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18
		審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-131947

(22) 出願日 平成9年(1997)5月22日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 角岡 正弘

大阪府泉南市信達牧野1000-18

(72) 発明者 白井 正充

大阪府茨木市桑原408-2

(72) 発明者 河口 和雄

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜形成用組成物およびレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

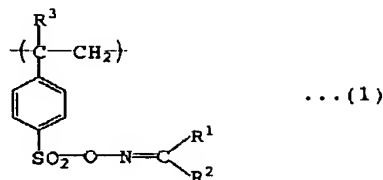
【課題】 反射防止効果が高く、インターミキシングを生じることのない、解像度および精度等に優れたレジストパターンを形成しうる反射防止膜形成用組成物、並びにそれを用いたレジストパターンの形成方法を提供する。

【解決手段】 特定のイミノスルホネート基を有する重合体と溶剤を含有する反射防止膜形成用組成物。レジストパターンは、基板上に予めこの組成物により反射防止膜を形成したのち、レジスト膜を形成し、次いで、放射線を照射し、現像することによって形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1)

【化 1】



ここで、 R^1 と R^2 は、同一もしくは異なり、水素原子または 1 価の有機基であるかあるいは R^1 と R^2 は互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって脂環式基を形成していてもよく、また R^3 は水素原子またはメチル基である、で表される繰返し単位を含有してなる重合体、および該重合体の溶剤を含有してなる、反射防止膜形成用組成物。

【請求項 2】 (i) 基板上に請求項 1 に記載の反射防止膜形成用組成物を塗布し、しかる後ベークして反射防止膜を形成する工程、(ii) 該反射防止膜上にレジスト組成物を塗布し、しかる後ベークしてレジスト膜を形成する工程、(iii) レジスト膜に露光用マスクを介して放射線を照射する工程および (iv) 現像する工程、を含有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は反射防止膜形成用組成物およびそれを使用するレジストパターンの形成方法に関する。さらに詳しくは、各種の放射線を用いるリソグラフィプロセスにおける微細加工に有用で、特に集積回路素子の製造に好適な反射防止膜形成用組成物およびそれを使用するレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造方法においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィプロセスにおける加工サイズの微細化が進んでいる。このリソグラフィプロセスにおいては、レジスト組成物基板上に塗布し、縮小投影露光装置（ステッパー）によってマスクパターンを転写し、適当な現像液で現像することによって、所望のパターンを得ている。しかしながら、このプロセスに用いられる反射率の高いアルミニウム、アルミニウム-シリコン合金やアルミニウム-シリコン-銅合金、ポリシリコン、タングステンシリサイド等の基板は、照射した放射線を表面で反射してしまう。その影響で、レジストパターンにハレーションが生じ、微細なレジストパターンが正確に再現できないという問題がある。

【0003】この問題を解決するため、基板上に形成すべきレジスト膜の下に基板から反射した放射線を吸収する性質のある反射防止膜を形成する方法が提案されてい

る。このような反射防止膜としては、まず、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の方法により形成されるチタン膜、二酸化チタン膜、窒化チタン膜、酸化クロム膜、カーボン膜、または α -シリコン膜等の無機膜が知られているが、これらの無機系反射防止膜は、導電性を有するため、集積回路の製造には使用できなかったり、反射防止膜の形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の特別な装置を必要とする等の欠点があった。この無機系反射防止膜の欠点を補うように、特開昭 59-93448 号公報には、ポリアミド酸（共）重合体またはポリスルホン（共）重合体と染料からなる有機系反射防止膜が提案されている。この反射防止膜は、電導性が無く、また適当な溶剤に溶解することにより、特別な装置を必要としないで、レジストと同様の方法によって基板上に塗布できるものである。しかしながら、ポリアミド酸（共）重合体またはポリスルホン（共）重合体と染料からなる反射防止膜は、染料の添加量が制約されるためにハレーションや定在波を十分に防止できず、またレジストとわずかながら混じり合う（これは、インターミキシングと呼ばれる）ため、抜け不良、裾引きといったレジストパターン形状の劣化を招く等の問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規な反射防止膜形成用組成物およびそれを用いたレジストパターンの形成方法を提供することにある。本発明の他の目的は、前記従来の諸問題を克服し、反射防止効果が高く、インターミキシングを生じることのない、解像度および精度等に優れたレジストパターンを形成しうる反射防止膜形成用組成物を提供することにある。

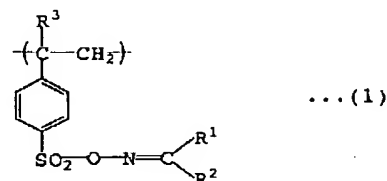
【0005】本発明のさらに他の目的は、本発明の上記反射防止膜形成用組成物を使用するレジストパターンの形成方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 1 に、下記式 (1)

【0007】

【化 2】



【0008】ここで、 R^1 と R^2 は、同一もしくは異なり、水素原子または 1 価の有機基であるかあるいは R^1 と R^2 は互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって脂環式基を形成していてもよく、また R^3 は水素原子またはメチル基である、で表される繰返し

単位を含有してなる重合体、および該重合体の溶剤を含有してなる、反射防止膜形成用組成物によって達成される。

【0009】本発明において用いられる重合体は、上記式(1)で表される繰返し単位を有する。上記式(1)において、 R^1 と R^2 は、同一もしくは異なり、水素原子または1価の有機基であるかあるいは R^1 と R^2 は互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって脂環式基を形成することもできる。また、 R^3 は水素原子またはメチル基である。

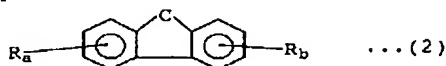
【0010】 R^1 および R^2 の定義における1価の有機基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アシル基等を好ましいものとして挙げることができる。アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルの如き直鎖状あるいは分岐鎖状アルキルを挙げることができる。

【0011】シクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。アリール基としては、例えばフェニル基、 p -位もしくは O -位がクロルの如きハロゲン原子、ニトロ、メチルの如きアルキル、あるいはフェニルによって置換されたフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、テトラロン基およびフルオレノン基を挙げることができる。アシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。

【0012】また、 R^1 と R^2 が互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって形成する脂環式基としては、例えばシクロヘキシル基、下記式(2)で表される基、

【0013】

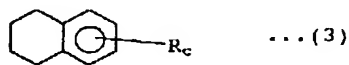
【化3】



【0014】(ここで、 R_a 、 R_b は水素原子、アルキル基等を示す)、下記式(3)

【0015】

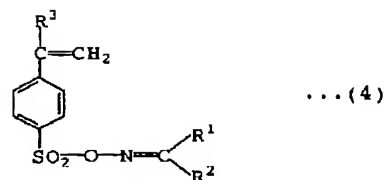
【化4】



【0016】(R_c は水素原子、アルキル基等を示す)、で表される基等を好ましいものとして挙げることができる。上記式(1)で表される繰返し単位は下記式(4)

【0017】

【化5】



【0018】ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じである、で表されるイミノスルホネート基含有不飽和単量体に由来する。

10 【0019】このようなイミノスルホネート基含有不飽和単量体としては、例えば、2-プロピリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート、メチルエチリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート、3-ヘプチリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート等のアルキリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート誘導体；ベンジリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート、ナフチリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート等のアリリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート誘導体；1-フェニルエチリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート、1-(p -ニトロフェニル)エチリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート、1-(m -ニトロフェニル)エチリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート、1-(O -ニトロフェニル)エチリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート等のアリルアルキリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート誘導体；シクロヘキシリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート、シクロヘプチリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート等のシクロアルキリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート誘導体；9-フルオレニリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート、1,2,3,4-テトラヒドロナフチリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート等の芳香環含有シクロアルキリデンイミノ p -(α -メチル)スチレンスルホネート誘導体等が挙げられる。これらのうち、好ましいものは、9-フルオレニリデンイミノ p -スチレンスルホネート、1,2,3,4-テトラヒドロナフチリデンイミノ p -スチレンスルホネート、2-プロピリデンイミノ p -スチレンスルホネート、1-フェニルエチリデンイミノ p -スチレンスルホネート等が挙げられる。

【0020】これらのイミノスルホネート基含有不飽和単量体は、反射防止膜の所望の特性に応じて、単独または2種類以上を混合して使用することができる。また、これらのイミノスルホネート基含有不飽和単量体と一緒に、例えば1,2-シクロヘキサジジオキシムスチレンスルホネート；1,2-シクロヘキサジジオキシム α -メチルスチレンスルホネートの如きジオキシムを使用することができる。さらに、本発明の反

射防止膜組成物を構成する重合体を製造する際には、塗布性、耐熱性等を改良する目的で、前記イミノスルホネート基含有不飽和単量体以外の不飽和単量体を共重合させることができる。

【0021】このような不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、0-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、0-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、0-アセトキシスチレン、m-アセトキシスチレン、p-アセトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン等の置換スチレン系化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル系化合物；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系化合物；エチレン、プロピレン等のオレフィン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のハロゲン化オレフィン化合物；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ピペリレン、2、3-ジメチルブタジエン、メチルペンタジエン等のジエン化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ビニル、ジメチルビニルメタクリロイルオキシメチルシラン等の不飽和基含有不飽和カルボン酸エステル；2-クロロエチルビニルエーテル、クロロ酢酸ビニル、クロロ酢酸アリル等のハロゲン含有ビニル系化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアルコール等の水酸基含有ビニル系化合物；(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド等のアミド基含有ビニル系化合物；2-メタクロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクロイルオキシエチルマレイン酸等のカルボキシル基含有ビニル系化合物；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、9-ビニルカルバゾール等のビニルアリアル系化合物等が挙げられる。これらの不飽和単量体のうち、不飽和カルボン酸エステル系化合物を好ましいものとして挙げられる。これらの不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。これらの不飽和単量体は、本発明で用いられる重合体の重合単位の合計を基準にして、98モル%未満、好ましくは90モル%未満で含有される。

【0022】本発明で用いられる重合体は、前記イミノスルホネート基含有不飽和単量体に由来する前記式

(1)の繰返し単位と上記の如きその他の不飽和単量体

に由来する重合単位の合計を基準にして、前記式(1)の繰返し単位を好ましくは2モル%以上、より好ましくは10モル%以上で含有する。前記式(1)の繰返し単位の比率が2モル%より少ないと、基板から反射した放射線を十分吸収することができず、ハレーションを防止する効果が低下するようになる。本発明の反射防止膜形成用組成物を構成する重合体は、例えばラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の適宜の方法により、溶液重合等の重合形態で製造することができる。

【0023】本発明の反射防止膜形成用組成物を構成する重合体のポリスチレン換算重量平均分子量(以下Mwという。)は、反射防止膜の所望の特性に応じて適宜選択されるが、通常3,000~1,000,000、好ましくは、4,000~700,000、特に好ましくは5,000~500,000である。Mwが、3,000未満であると、反射防止膜を形成する際の塗布性、成膜性等が低下する傾向を示し、また1,000,000を超えると、構成単量体の種類、共重合比率等によっては、溶剤に対する溶解性、塗布性、保存安定性等が低下する場合がある。

【0024】本発明の反射防止膜形成用組成物を構成する溶剤としては、反射防止膜材料を溶解しうる溶剤、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸n-

ーイソブチル等の乳酸エステル類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n-プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸n-アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸n-ブチル、酪酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を適宜選択して使用する。これらのうち、好ましい溶剤としてエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。これらの溶剤は、単独または2種類以上を混合して使用される。

【0025】溶剤の配合量は、固形分濃度が0.01～70重量%程度、好ましくは0.05～60重量%、さらに好ましくは0.1～50重量%となる割合である。本発明の反射防止膜形成用組成物には、本発明の所望の効果を損なわない限り、各種添加剤を配合することができる。前記添加剤としては、界面活性剤、放射線吸収性化合物等を挙げることができる。

【0026】前記界面活性剤は、塗布性、ストリーション、ぬれ性、現像性等を改良する作用を有するものである。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジ

ステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、市販品としては、例えばオルガノシロキサンポリマーである、KP341（商品名、信越化学工業製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体であるポリフローNo.75、同No.95（商品名、共栄社油脂化学工業製）、エフトップEF101、同EF204、同EF303、同EF352（商品名、トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、同F172、同F173（商品名、大日本インキ化学工業製）、フロラードFC430、同FC431、同FC135、同FC93（商品名、住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（商品名、旭硝子製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、反射防止膜組成物の固形分100重量部当たり、通常、15重量部以下、好ましくは、10重量部以下である。

【0027】前記放射線吸収性化合物は、反射防止効果を更に改善する作用を有するものである。このような放射線吸収性化合物としては、例えば油溶性染料、分散染料、塩基性染料、メチン系染料、ピラゾール系染料、イミダゾール系染料、ヒドロキシアゾ系染料等の染料；ビクシン誘導体、ノルビクシン、スチルベン、4,4'-ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体等の蛍光増白剤；ヒドロキシアゾ系染料、チヌビン234（チバガイギー社製）、チヌビン1130（チバガイギー製）等の紫外線吸収剤；アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体等の芳香族化合物等が挙げられる。これらの放射線吸収性化合物の配合量は、反射防止膜形成用組成物の固形分100重量部当たり、通常、100重量部以下、好ましくは、50重量部以下である。またその他の添加剤として保存安定剤、消泡剤、接着助剤等を配合することもできる。

【0028】次に、本発明によれば、本発明の上記反射防止膜形成用組成物を使用するレジストパターンの形成法が同様に提供される。すなわち、本発明によれば、第2に、(i)基板上に反射防止膜形成用組成物を塗布し、しかる後ベークして反射防止膜を形成する工程、(ii)該反射防止膜上にレジスト組成物を塗布し、しかる後ベークしてレジスト膜を形成する工程、(iii)レジスト膜に露光用マスクを介して放射線を照射する工程および(iv)現像する工程、を含有することを特徴とするレジストパターンの形成方法が提供される。

【0029】次に、本発明のレジストパターンの形成方法について説明する。まず、基板上に反射防止膜組成物を所定の膜厚、例えば100～5000オングストロームとなるように、回転塗布、流延塗布ロール塗布等の方法により塗布する。次いで、ホットプレート上でベークして溶剤を揮発させる。この際のベーク温度は、例えば90～250℃程度である。通常、このベークに要する時間は、10秒～360秒、好ましくは60秒から120秒である。

【0030】前記のようにして基板上に反射防止膜を形成したのち、第2工程で、該反射防止膜上にレジストを所定の膜厚となるように塗布し、ホットプレート上でプレベークしてレジスト膜中の溶剤を揮発させて、レジスト膜を形成する。この際のプレベークの温度は、使用されるレジストの種類等に応じて適宜調製されるが、通常、30～200℃程度、好ましくは、50～150℃である。このプレベークの時間は、通常30秒～360秒、好ましくは60秒～120秒である。

【0031】レジスト膜を形成する際には、各レジストを適当な溶液中に、固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過して、溶液を調製し、これを、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法により、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆したウエハー等の基板の反射防止膜上に塗布する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できる。本発明におけるレジストパターンの形成に使用されるレジストとしては、例えばアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト、アルカリ可溶性樹脂と感放射線性架橋剤とからなるネガ型レジスト、感放射線性酸発生剤を含有するポジ型またはネガ型の化学増幅型レジスト等を挙げることができる。

【0032】その後、第3工程で、レジスト膜に露光用マスクを介して放射線を照射する（以下、「露光」という）。レジストの種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、γ線、分子線、イオンビーム等の適当な放射線を用いることができる。これらの放射線のうち、好ましいのは紫外線、遠紫外線であり、特にg線（波長436nm）、i線（波長365nm）、KrFエキシマレーザ（波長248nm）およびArFエキシマレーザ（波長193nm）が本発明の組成物には好適に用いられる。

【0033】次いで、第4工程で、これを現像する。その後洗浄し、乾燥することにより、所望のレジストパターンを形成する。この工程中、解像度、パターン形状、現像性等を向上させるため、露光後に現像前ベーク（以下、「露光後ベーク」という）を行ってもよい。露光後ベークの条件は、ホットプレート上、通常80～160℃の温度で、60秒～360秒間加熱する。

【0034】本発明におけるレジストパターンの形成に使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）-7-ウンデセ

ン、1,5-ジアザビシクロ（4,3,0）-5-ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常1～10重量%、好ましくは1～5重量%であり、現像温度は10～35℃であり、現像時間は30～300秒程度である。現像方法としては、浸漬法、パドル法、スプレー法等が挙げられる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、および界面活性剤を適量添加することもできる。最後に、レジストパターンをマスクとして、乾式エッチングを行い、反射防止膜の除去を行い、基板加工用のレジストパターンを得る。乾式エッチング方法としては、反応性イオンエッチング方法が挙げられ、反応性イオンの原料としては酸素、ハロゲン、ハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。このとき反射防止膜の選択的な除去から基板のパターン加工まで連続的に操作を行なうことも可能である。

【0035】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態を更に具体的に説明する。ただし、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。各実施例および比較例で使用したレジストの種類は下記のとおりである。

レジストの種類

KrF用ポジ型レジスト（商品名KrF K2G、日本合成ゴム（株）製）反射防止膜組成物の性能評価は、下記の要領で行った。

【0036】反射防止膜の性能評価

ノッチング防止効果：深さ0.2μmおよび径2μmのホールパターンを有するアルミニウム基板上に、反射防止膜組成物を塗布し、スピコートしたのち、ホットプレート上で90℃で1分、200℃で2分間ベークして膜厚0.1μmの反射防止膜を形成した。その後、該反射防止膜上にレジストを0.7μmにスピコートしてレジスト膜を形成し、80℃のホットプレート上で2分間ベークした。次いで、ホールパターンを有する露光用マスクを介して、（株）ニコン製ステッパーNSR2005EX8A（KrFエキシマレーザ、波長248nm、開口径数0.5）を用いて、0.5μm幅のラインアンドスペースパターンを1対1の線幅で形成する露光時間（以下「最適露光時間」という。）だけ露光を行った。次いで、100℃のホットプレート上で、2分間露光後ベークを行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。そして、最適露光時間におけるパターンの反射による“えぐれ”の深さ（以下、「ノッチング深さ」という。）を調べた。0.5μm幅のラインパターンに対するノッチング深さの割合が、10%より小さいときを反射防止効果が“優”、10～20%であるときを反射防止効果

が”良”、20%を超えるとを反射防止効果が”不良”と判定した。

【0037】解像度：アルミニウム基板の代わりに4インチのシリコンウエハーを用いた以外は、前記ノッチング防止効果の評価と同様にして、反射防止膜およびレジスト膜の形成、プレバーク、最適露光時間での露光および現像を行い、解像された最小のレジストパターンの寸法を、走査型電子顕微鏡を用いて測定した。

【0038】インターミキシング防止効果：アルミニウム基板の代わりに4インチのシリコンウエハーを用いた以外は、前記ノッチング防止効果の評価と同様にして、反射防止膜およびレジスト膜の形成、プレバーク、露光および現像を行い、基板との接点におけるレジスト膜の裾引きの程度を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

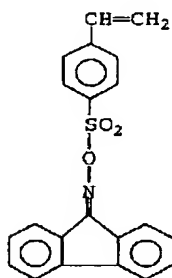
【0039】定在波防止効果：アルミニウム基板の代わりに4インチのシリコンウエハーを用いた以外は、前記ノッチング防止効果の評価と同様にして、反射防止膜およびレジスト膜の形成、プレバーク、露光および現像を行い、レジスト膜の定在波の有無を走査型電子顕微鏡を用いて調べた。

【0040】合成例1

温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコに、ピリジン1000部、9-フルオレノンオキシム217部を加え、10℃以下に冷却し、p-スチレンスルホンクロライド270部を徐々に滴下し、10℃以下で20時間攪拌した。内容物を、5000部の5%塩酸水溶液中に投入し、1000部のクロロホルムにより抽出したのち、溶媒を減圧除去した。得られた固体をn-ヘキサントルエン(2:1)で再結晶し、下記の化学構造式で示される9-フルオレニリデンイミノp-スチレンスルホネートを得た。

【0041】

【化6】



【0042】合成例2

温度計および冷却管を備えたセパラブルフラスコにエチレングリコールモノブチルエーテル1000部を加え、100℃に昇温した。その中に、メタクリル酸メチル55部、合成例1で得られた9-フルオレノンオキシムp-スチレンスルホネート200部、アゾビスイソブチロニトリル5部をエチレングリコール500部に溶解した溶液を4時間かけて滴下したのち、30分経過してから、アゾビスイソブチロニトリル4部をエチレングリ

コールモノブチルエーテル10部に溶解した溶液を30分で滴下し、同温度で、1時間反応した。反応終了後、この溶液をメタノール中に滴下し、析出した樹脂を真空乾燥器にて40℃で一晩乾燥した。得られた樹脂は、Mw=50000(東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL2本、G3000HXL1本、G4000XL1本)を用い、流量1.0ml/分、流出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定)で、NMRの結果から、メタクリル酸メチルと9-フルオレニリデンイミノp-スチレンスルホネートが1:1(モル比)で共重合した構造であった。

【0043】合成例3

合成例2におけるメタクリル酸メチル55部を、メタクリル酸メチル27.5部とした以外は、実施例2と同様の操作を行うことにより、Mw=50000で、メタクリル酸メチルと9-フルオレニリデンイミノp-スチレンスルホネートが2:1(モル比)で共重合した構造を有する樹脂を得た。

【0044】合成例4

合成例2におけるメタクリル酸メチル55部を、メタクリル酸エチル57部とした以外は、実施例2と同様の操作を行うことにより、Mw=50000で、メタクリル酸エチルと9-フルオレニリデンイミノp-スチレンスルホネートが1:1(モル比)で共重合した構造を有する樹脂を得た。

【0045】合成例5

合成例2におけるメタクリル酸メチル55部を、スチレン57部とした以外は、実施例2と同様の操作を行うことにより、Mw=30000で、スチレンと9-フルオレニリデンイミノp-スチレンスルホネートが1:1(モル比)で共重合した構造を有する樹脂を得た。

【0046】合成例6

合成例2におけるメタクリル酸メチル55部を、p-アセトキシスチレン76部とした以外は、実施例2と同様の操作を行うことにより、Mw=30000で、p-アセトキシスチレンと9-フルオレニリデンイミノp-スチレンスルホネートが1:1(モル比)で共重合した構造を有する樹脂を得た。

【0047】実施例1~5

合成例2~6で得られた各樹脂10部を、シクロヘキサノン90部に溶解し、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、それぞれの反射防止膜形成用組成物を調製した。次いで、前記のようにしてレジストパターンの形成および反射防止膜の性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0048】比較例1

反射防止膜組成物を使用しなかった以外は、各実施例と同様にしてレジストパターンの形成および反射防止膜の

性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

*【表1】

【0049】

*

	ノッチング 防止効果	解像度 (μm)	インターミキシング 防止効果	定在波 防止効果
実施例1	優	0.22	裾引き無し	定在波無し
実施例2	優	0.22	裾引き無し	定在波無し
実施例3	優	0.22	裾引き無し	定在波無し
実施例4	良	0.23	裾引き無し	定在波無し
実施例5	良	0.23	裾引き無し	定在波無し
比較例1	不良	—	—	—

【0050】

【発明の効果】本発明の反射防止膜形成用組成物を用いて形成した反射防止膜は、反射防止効果が高く、かつレジストとインターミキシングを生じることが無いため、ポジ型およびネガ型レジストと協働して、解像度、精度

等に優れたレジストパターンをもたらすことができる。したがって、本発明の反射防止膜形成用組成物は、特に高集積度の集積回路の製造に寄与するところが大である。

フロントページの続き

(72)発明者 島 基之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 杉本 健

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 岩永 伸一郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内